

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 884 271 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.12.1998 Patentblatt 1998/51

(51) Int. Cl.⁶: **C01B 3/32**

(21) Anmeldenummer: 98109801.5

(22) Anmeldetag: 28.05.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 13.06.1997 DE 19725007

(71) Anmelder:
**dbb fuel cell engines GmbH
73230 Kirchheim/Teck-Nabern (DE)**

(72) Erfinder:
• **Autenrieth, Rainer**
89155 Erbach (DE)
• **Christen, Andreas**
53940 Kehr (DE)
• **Schüssler, Martin**
89077 Ulm (DE)
• **zur Megede, Detlef, Dr.**
89347 Bubesheim (DE)

(54) **Verfahren zum Betrieb einer Methanolreformierungsanlage**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betrieb einer Methanolreformierungsanlage, bei dem im Reformierungsreaktionsbetrieb Methanol in einem Methanolreformierungsreaktor unter Verwendung eines Methanolreformierungskatalysators reformiert wird.

Erfindungsgemäß wird der Reformierungsreaktionsbetrieb periodisch für Katalysatorreaktivierungsphasen unterbrochen, während denen der im Reformierungsreaktionsbetrieb in seiner katalytischen Aktivität nachlassende Methanolreformierungskatalysator aktivitätsregenerierend behandelt wird.

Verwendung z.B. zum Betrieb von Methanolreformierungsanlagen in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen zur Erzeugung von Wasserstoff für die Brennstoffzellen aus flüssig mitgeführtem Methanol.

EP 0 884 271 A1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betrieb einer Methanolreformierungsanlage nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Verfahren zur katalytischen Methanolreformierung sind bekannt und dienen beispielsweise zur Erzeugung von Wasserstoff für die Brennstoffzellen eines Brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeuges mittels Wasserdampfreformierung von flüssig mitgeführtem Methanol. Als Katalysatormaterial eignet sich beispielsweise ein katalytisch aktives Cu/ZnO-Material auf einem Aluminiumoxidträger. Weitere verwendbare Katalysatorzusammensetzungen sind zum Beispiel in den Offenlegungsschriften DE 35 31 757 A1 und EP 0 201 070 A1 beschrieben. Meist wird das Katalysatormaterial in Form einer Pelletschüttung in den Reformierungsreaktionsraum des betreffenden Methanolreformierungsreaktors eingebracht.

Es ist eine bekannte Tatsache gängiger Methanolreformierungskatalysatoren, daß sie während des Reformierungsreaktionsbetriebes eine Abnahme ihrer spezifischen Aktivität zeigen. Dies gilt besonders beim Betrieb mit hoher Belastung, wie er in mobilen Anwendungen wünschenswert ist. Für dieses Einsatzgebiet wird aus Platz- und Gewichtsgründen ein besonders kompakter Aufbau des Reaktors angestrebt, der dann zur Erzielung der geforderten Umsatzleistung mit entsprechend hoher Belastung betrieben wird.

Ein öfterer Austausch des Katalysatormaterials ist unter Berücksichtigung der für Kraftfahrzeugnutzer gewohnten Mobilitäts- und Serviceerwartungen nur schwerlich akzeptabel.

Es sind bereits unterschiedliche Verfahren zur Aufrechterhaltung einer hohen katalytischen Aktivität bzw. zur Erzielung einer hohen Lebensdauer des Methanolreformierungskatalysators vorgeschlagen worden. So wird in der Offenlegungsschrift JP 4-141234 (A) zur Gewinnung eines Katalysators mit langer Lebensdauer sowie hoher Aktivität und Selektivität eine spezielle Rezeptur verschiedener Metalloxide angegeben.

In der Offenlegungsschrift JP 63-310703 (A) wird das Katalysatormaterial im Reformierungsreaktionsraum eines Methanolreformierungsreaktors vor Beginn des Reformierungsreaktionsbetriebes einer Reduktionsreaktion unterzogen, die zu einer Volumenabnahme des Katalysators führt. Eine druckfederbelastete, bewegliche Deckplatte hält das als Pelletschüttung in den Reaktionsraum eingebrachte Katalysatormaterial als dichte Packung zusammengedrückt. Die Reduktionsreaktion ist ein für den Betrieb eines Cu-Katalysators notwendiger Vorgang. Der dabei auftretende Volumenschwund ist deutlich geringer als der Volumenschwund, der während des normalen Reformierungsbetriebs auftritt.

In der Offenlegungsschrift JP 63-315501 (A) wird das Einbringen einer Luftkammer zwischen einen Brenner und einen Reformierungsreaktionsraum vorge-

schlagen, über die in kontrollierter Weise Luft zuführbar ist, um die Katalysatortemperatur auf einem vorgegebenen Wert zu halten.

Bei einem in der Offenlegungsschrift DE 33 14 131 A1 offenbarten Verfahren wird zur Verlängerung der Lebensdauer des Methanolreformierungskatalysators das Methanol von darin ggf. enthaltenen Chlorverbindungen befreit, bevor es mit dem Katalysator in Kontakt gebracht wird.

Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist in der Auslegeschrift DE 1 246 688 angegeben. Gemäß diesem Verfahren wird der Reformierungsreaktionsbetrieb periodisch für Katalysatorreaktivierungsphasen zwecks aktivitätsregenerierender Behandlung des Katalysators unterbrochen, wobei die aktivitätsregenerierende Behandlung darin besteht, den Katalysator einem sauerstoffhaltigen Gasstrom, z.B. Luft, bei einer erhöhten Temperatur von vorzugsweise 150°C bis 450°C auszusetzen. Nach dieser Katalysatorregenerierung kann bei Bedarf vorgesehen sein, den Katalysator einem sauerstoffhaltigen Gas bei erhöhter Temperatur auszusetzen, um ihn zu reaktivieren, bevor wieder mit der Reformierungsreaktion begonnen wird. Eine aktivitätsregenerierende Behandlung eines Methanolreformierungskatalysators dadurch, daß dieser einem sauerstoffhaltigen Gasstrom ausgesetzt wird, ist auch in der Offenlegungsschrift JP 4-200640 (A) offenbart.

Aus der Offenlegungsschrift DE 33 14 131 A1 ist es bekannt, über die Lebensdauer eines Methanolreformierungskatalysators hinweg die Reaktionstemperatur sukzessive zu erhöhen, um damit die nachlassende Katalysatoraktivität zu kompensieren.

In der Offenlegungsschrift JP 3-247501 (A) ist ein Verfahren zum Betrieb eines Methanolreformierungsreaktors beschrieben, das beim Abschalten des Reformierungsreaktors ein Spülen des Reformierungskatalysatorbettes mit reformiertem Gas unter hohem Druck beinhaltet. Damit soll eine Schwächung der Wirkung des Katalysators durch auf dem Katalysatorbett kondensierendes Methanol verhindert werden, wobei als herkömmliche Alternative zu diesem Vorgehen das Spülen mit Stickstoffgas erwähnt wird.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens der eingangs genannten Art zugrunde, durch das sich eine Methanolreformierungsanlage mit vergleichsweise geringem Aufwand über längere Betriebsdauern hinweg mit nicht merklich abfallender Reformierungsumsatzleistung betreiben läßt.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Verfahrens zum Betrieb einer Methanolreformierungsanlage mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Bei diesem Verfahren wird der Reformierungsreaktionsbetrieb periodisch für Katalysatorreaktivierungsphasen unterbrochen, während denen der im Reformierungsreaktionsbetrieb in seiner katalytischen Aktivität nachlassende Methanolreformierungskatalysator aktivitätsregenerierend behandelt wird. Durch die

Zwischenschaltung solcher Reaktivierungsphasen läßt sich die ursprüngliche Aktivität des Katalysators wenigstens teilweise wiederherstellen, was insgesamt längere Betriebsdauern der Anlage ohne merklich nachlassende Reformierungsumsatzleistung und ohne die Notwendigkeit eines Katalysator austauschs ermöglicht. Die Reaktivierungsphasen können bei Einsatz der Anlage in Kraftfahrzeugen in den normalen Fahrbetrieb integriert werden.

Die Katalysatorreaktivierungsphasen beinhalten gemäß einer ersten Realisierung einen Reformierungsreaktionsbetrieb bei gegenüber dem sonstigen Reformierungsreaktionsbetrieb reduzierter Belastung und/oder höherer Temperatur. Als weitergehende Maßnahme wird bei einem nach Anspruch 2 ausgestalteten Verfahren eine dem Reaktor nachgeschaltete Gasreinigungsstufe während dieser Katalysatorreaktivierungsphasen mit einer gegenüber den Phasen des normalen Reformierungsreaktionsbetriebs erhöhten Leistung hinsichtlich CO-Umwandlung bzw. CO-Abtrennung betrieben. Dadurch läßt sich ein während der Reaktivierungsphasen gegebenenfalls erhöhter CO-Anteil im Reformatgasstrom kompensieren, so daß an der Austrittsseite der Gasreinigungsstufe während der Reaktivierungsphasen kein höherer CO-Anteil auftritt als im normalen Reformierungsreaktionsbetrieb.

Bei einer zweiten Realisierung wird der den Methanolreformierungskatalysator enthaltende Reaktor zur aktivitätsregenerierenden Katalysatorbehandlung mit Inertgas gespült und dabei folglich ohne Belastung betrieben. Dies erweist sich als eine geeignete Methode zur einfachen, wenigstens teilweisen Wiederherstellung der anfänglichen Katalysatoraktivität.

Ein nach Anspruch 3 weitergebildetes Verfahren eignet sich für in Kraftfahrzeugen angeordnete Methanolreformierungsanlagen. Die Katalysatorreaktivierungsphasen werden bei diesem Verfahren auf Fahreranforderung oder selbsttätig durch sich ereignende Fahrzeugstillstandsphasen ausgelöst. Dies stellt eine Möglichkeit dar, die Katalysatorreaktivierungsphasen in den normalen Fahrbetrieb zu integrieren, ohne daß eigens für diesen Zweck der Fahrbetrieb des Fahrzeugs unterbrochen werden muß.

Als Ausführungsbeispiel sei stellvertretend für zahlreiche weitere mögliche Realisierungen der Erfindung eine in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug angeordnete Methanolreformierungsanlage erwähnt, mit welcher der für die Brennstoffzellen benötigte Wasserstoff mittels Wasser dampfrefomierung von flüssig mitgeführtem Methanol erzeugt wird. Im Reformierungsreaktionsraum des zugehörigen Reformierungsreaktors befindet sich ein geeigneter Methanolreformierungskatalysator, z.B. ein $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatormaterial in Form einer Pelletschüttung. An den Reaktor schließt sich eine Gasreinigungsstufe in Form einer CO-Umwandlungsstufe an, speziell eine CO-Oxidationsstufe, mit welcher der CO-Anteil in dem wasserstoffreichen, aus dem Reaktor austretenden

Reformatgas auf einen für die anschließende Verwendung in den Brennstoffzellen ausreichend niedrigen Wert, z.B. kleiner als ungefähr 50ppm, verringert wird. Alternativ ist auch eine CO-Abtrennungsstufe als Gasreinigungsstufe einsetzbar. Derartige Methanolreformierungsanlagen sind in verschiedenen Typen bekannt und bedürfen daher hier keiner weiteren Erläuterung und zeichnerischen Darstellung.

Im normalen Reformierungsreaktionsbetrieb erzeugt die Anlage die gewünschte Menge an wasserstoffreichem Reformatgas mit ausreichend geringem CO-Gehalt. Dabei wird die Anlage im Reformierungsreaktionsbetrieb überwiegend bei maximaler Belastung gefahren, da sie aus Platz- und Gewichtsersparnisgründen bei gegebenem Leistungsbedarf möglichst kompakt gebaut ist. Gerade auch aufgrund dieser Betriebsart mit maximaler oder annähernd maximaler Belastung, d.h. unter Vollast, tritt mit zunehmender Betriebsdauer eine Abnahme der spezifischen katalytischen Aktivität des Methanolreformierungskatalysators auf. Um dennoch eine Vergleichsweise lange Betriebsdauer der Anlage mit hoher Umsatzleistung ohne Austausch des Katalysators zu gewährleisten, wird der Reformierungsreaktionsbetrieb periodisch für Katalysatorreaktivierungsphasen unterbrochen, während denen der Methanolreformierungskatalysator aktivitätsregenerierend behandelt wird, um dadurch seine anfängliche Aktivität wenigstens teilweise wiederherzustellen. Für diese aktivitätsregenerierende Behandlung sind verschiedene Vorgehensweisen möglich.

Eine erste Methode besteht darin, die Reformierungsanlage während der Katalysatorreaktivierungsphasen mit einer gegenüber derjenigen des Reformierungsreaktionsbetrieb geringeren Belastung zu fahren, d.h. im Teillastbereich statt im Vollastbereich. Typischerweise beträgt die für die Reaktivierungsphasen gewählte Belastung zwischen 0% und etwa 50% der maximal möglichen Belastung. Je geringer die Belastung in den Katalysatorreaktivierungsphasen eingestellt wird, umso größer ist bei sonst gleichen Bedingungen der aktivitätsregenerierende Effekt. Vorzugsweise wird zusätzlich zur Verringerung der Belastung für die Durchführung der Katalysatorreaktivierungsphasen die Temperatur im Reaktor und damit des Katalysatormaterials erhöht. Typischerweise wird dabei die Temperatur um ca. 10°C bis 50°C gegenüber der Temperatur während des Reformierungsreaktionsbetriebs gesteigert, die üblicherweise im Bereich von 200°C und darüber liegt. Je größer die Temperaturerhöhung bei sonst gleichen Bedingungen für die Katalysatorreaktivierungsphasen gewählt wird, umso größer ist der aktivitätsregenerierende Effekt. Je nach Anwendungsfall kommt anstelle dieser kombinierten Belastungsverringerung und Temperaturerhöhung für den Übergang vom Reformierungsreaktionsbetrieb zur Katalysatorreaktivierungsphase auch in Betracht, lediglich die Temperatur zu erhöhen.

Als begleitende Maßnahme wird während der Kata-

lysatoreaktivierungsphasen die Gasreinigungsstufe vorzugsweise mit einer höheren Leistungsfähigkeit hinsichtlich der CO-Umwandlung bzw. CO-Abtrennung betrieben. Ein während der Reaktivierungsphasen im Vergleich zum normalen Reformierungsreaktionsbetrieb aufgrund einer vorgenommenen Temperaturerhöhung eventuell erhöhter CO-Gehalt im Reformatgas ausgangsseitig des Reaktors läßt sich auf diese Weise kompensieren. Beispielsweise kann bei Verwendung einer CO-Oxidationsstufe als Gasreinigungsstufe der sogenannte Luft-Lambdawert während der Katalysatorreaktivierungsphasen gegenüber dem Reformierungsreaktionsbetrieb erhöht werden. Dieser Luft-Lambdawert bestimmt die Menge an Sauerstoff, die dem Reformatgasstrom zwecks Oxidation des in letzterem enthaltenden Kohlenmonoxids zugeführt wird, wobei ein Lambdawert von eins das stöchiometrische Mengenverhältnis repräsentiert. Für den Reformierungsreaktionsbetrieb wird typischerweise ein Lambdawert von etwas größer als eins gewählt. Der erhöhte Luft-Lambdawert während der Katalysatorreaktivierungsphasen hat folglich die Einstellung eines erhöhten O₂-Überschusses in der CO-Oxidationsstufe zur Folge, wodurch diese in der Lage ist, den CO-Anteil im Reformatgasstrom während der Katalysatorreaktivierungsphasen auf denselben niedrigen Wert zu verringern wie im Reformierungsreaktionsbetrieb.

Eine zweite Methode der aktivitätsregenerierenden Behandlung des Methanolreformierungskatalysators besteht darin, den Reaktor und damit das in ihm enthaltene Katalysatormaterial während der Katalysatorreaktivierungsphasen mit Inertgas zu spülen, beispielsweise mit einem Stickstoff- oder einem Argongasstrom. Die übrigen Prozeßbedingungen können in jeweils geeigneter, auf das betreffende Katalysatormaterial abgestimmter Weise gewählt werden und sind dann in den jeweiligen Katalysatorreaktivierungsphasen einzuhalten. Es zeigt sich, daß auch mit einer solchen Spülung mit Inertgas die anfängliche Katalysatoraktivität wenigstens teilweise wiederhergestellt wird.

Zur Auslösung einer jeweiligen Katalysatorreaktivierungsphase für die im Kraftfahrzeug befindliche Anlage stehen mehrere Varianten zur Verfügung. Zum einen kann die Möglichkeit einer fahrerangeforderten Auslösung vorgesehen sein, beispielsweise über eine entsprechende Bedientaste. Der Kraftfahrzeugnutzer kann dann z.B. jeweils nach Abstellen des Kraftfahrzeuges durch Betätigung der Bedientaste eine Katalysatorreaktivierungsphase auslösen. Zusätzlich oder alternativ zu dieser Maßnahme kann eine selbsttätige Auslösung der Katalysatorreaktivierungsphasen vorgesehen sein, beispielsweise immer dann, wenn sich Fahrzeugstillstandsphasen ergeben, d.h. wenn das Fahrzeug seit einer vorgebbaren Zeitdauer steht, z.B. wegen eines Ampelstops oder eines Staus. Von hierzu fahrerseitig vorgesehenen Detektionsmitteln wird das Auftreten solcher Fahrzeugstillstandsphasen selbsttätig erfaßt, wonach die Detektionsmittel dann die

jeweilige Katalysatorreaktivierungsphase für die Methanolreformierungsanlage auslösen. Bei Bedarf können sowohl die automatische als auch die fahrerangeforderte Auslösung von Katalysatorreaktivierungsphasen realisiert sein. In jedem Fall ist es möglich, die Katalysatorreaktivierungsphasen in den laufenden Fahrbetrieb zu integrieren, ohne denselben nur für diesen Zweck unterbrechen zu müssen.

Es versteht sich, daß die Reaktivierungsphasen nur jeweils so lange durchgeführt zu werden brauchen, bis die anfängliche Katalysatoraktivität weitestgehend wieder hergestellt ist oder sich jedenfalls keine wesentliche Aktivitätssteigerung mehr ergibt. Dabei werden die Katalysatorreaktivierungsphasen jedoch gegebenenfalls vorzeitig beendet, wenn dies durch den vom Fahrer gesteuerten Fahrbetrieb veranlaßt wird, d.h. wenn die Methanolreformierungsanlage zur Bereitstellung der momentan benötigten Wasserstoffmenge für die Brennstoffzellen im Vollastbereich bei der optimalen Methanolreformierungstemperatur und damit im Reformierungsreaktionsbetrieb gefahren werden muß.

Die obige Beschreibung eines vorteilhaften Verfahrensbeispiels zeigt, daß sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Methanolreformierungsanlage über längere Betriebsdauern hinweg mit im wesentlichen gleichbleibend hoher Katalysatoraktivität und damit Reformierungsumsatzleistung betreiben läßt, auch wenn die Anlage dabei häufig im Vollastbereich gefahren wird. Ein häufigerer Austausch des Katalysatormaterials im Reaktor ist durch die aktivitätsregenerierenden Behandlungen des Methanolreformierungskatalysators während der Katalysatorreaktivierungsphasen nicht erforderlich, wobei diese Reaktivierungsphasen im Fall des Einsatzes der Anlage in einem Kraftfahrzeug ohne Störung des laufenden Fahrbetriebs des Fahrzeuges durchgeführt werden können. Dies erfüllt die Mobilitäts- und Serviceerwartungen, an die Kraftfahrzeugnutzer herkömmlicherweise gewohnt sind, was diesbezügliche Akzeptanzprobleme vermeidet.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb einer Methanolreformierungsanlage, bei dem

- im Reformierungsreaktionsbetrieb Methanol in einem Methanolreformierungsreaktor unter Verwendung eines Methanolreformierungskatalysators reformiert wird und
 - der Reformierungsreaktionsbetrieb periodisch für Katalysatorreaktivierungsphasen unterbrochen wird, während denen der im Reformierungsreaktionsbetrieb in seiner katalytischen Aktivität nachlassende Methanolreformierungskatalysator aktivitätsregenerierend behandelt wird,
- dadurch gekennzeichnet, daß**
- die Katalysatorreaktivierungsphasen einen

Reformierungsreaktionsbetrieb bei gegenüber dem sonstigen Reformierungsreaktionsbetrieb reduzierter Belastung und/oder höherer Temperatur oder ein Spülen des den Methanolreformierungskatalysator enthaltenden Reaktors mit Inertgas beinhalten. 5

2. Verfahren nach Anspruch 1, weiter **dadurch gekennzeichnet, daß** während der Katalysatorreaktivierungsphasen, wenn diese in Form des Reformierungsreaktionsbetriebs mit reduzierter Belastung und/oder höherer Temperatur durchgeführt werden, eine dem Reaktor nachgeschaltete, den Kohlenmonoxidanteil im Reformatgas verringernde Gasreinigungsstufe mit einer erhöhten Leistung hinsichtlich Verringerung des Kohlenmonoxidanteils im Reformatgas betrieben wird. 10 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, weiter **dadurch gekennzeichnet, daß** es für eine in einem Kraftfahrzeug angeordnete Methanolreformierungsanlage dient und die Katalysatorreaktivierungsphasen auf Fahreranforderung oder selbstständig durch eintretende Fahrzeugstillstandsphasen ausgelöst werden. 20 25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 9801

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D.X	US 5 075 268 A (KURASHIGE MITSUHIKO ET AL) 24. Dezember 1991 * Vergleichsbeispiel *	1	C01B3/32
D.A	DE 12 46 688 B (BRITISH PETROLEUM CO. LTD.) 10. August 1967 * das ganze Dokument *	1	
A	Y. NAKAZAKI ET AL.: "Highly selective decomposition of methanol to syngas on nickel-based composite catalysts using an artificial intelligence control reactor system" INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH., Nr. 28, 1989, Seiten 1285-1289. XP002075330 WASHINGTON US * das ganze Dokument *	1	
A	US 4 855 267 A (CHENG WU-HSUN) 8. August 1989 * das ganze Dokument *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 165 (M-230), 20. Juli 1983 & JP 58 072666 A (NISSAN JIDOSHA KK), 30. April 1983 * Zusammenfassung *	1	C01B H01M
D.A	DE 33 14 131 A (LINDE AG) 25. Oktober 1984 * das ganze Dokument *	1	
A	DE 195 34 433 C (DAIMLER BENZ AG) 10. Oktober 1996 * das ganze Dokument *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 31. August 1998	Prüfer Van der Poel, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

1
EP 0 884 271 A1 (Translation)

Information translation of European patent application EP 0 884 271 A1

Date of disclosure: 16.12.1998

Patent bulletin : 1998/51

Date of application: 28.05.1998

Priority : 13.06.1997 DE 19725007

Description : Process for operating a methanol reforming unit

Applicant : dbb fuel cell engines GmbH Kirchheim/Teck-Nabern (DE)

Date of application: 28.05.1998

Description : **Process for operating a methanol reforming unit**

The invention relates to a process for operating a methanol reforming unit in which methanol in a methanol reforming reactor in reforming reaction mode is reformed by means of a methanol reforming catalyst.

According to the invention, the reforming reaction mode is interrupted periodically for catalyst reactivation phases, during which the slowing-down methanol reforming catalyst is treated in an activation-generating manner in reforming reaction mode to increase its catalytic activity.

Use for example for the operation of methanol reforming units in fuel cell-operated vehicles, for the generation of hydrogen for the fuels cells from liquidly

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2
EP 0 884 271 A1 (Translation)

—

entrained methanol.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3

EP 0 884 271 A1 (Translation)

—

Specification

The invention relates to a process for operating a methanol reforming unit in accordance with the first portion of Claim 1.

Processes for catalytic methanol reforming are known, and are used for example for the generation of hydrogen for the fuel cells of a fuel cell-operated vehicle by means of water vapour reforming of liquidly entrained methanol. A catalytically active Cu/ZnO material on an aluminium oxide support is for example suitable as catalyst material. Further usable catalyst compilations are described for example in the unexamined German patents DE 35 31 757 A1 and EP 0 201 070 A1. The catalyst material is generally introduced into the reforming reaction space of the methanol reforming reactor in question in the form of a pellet bed.

It is a known fact of current methanol reforming catalysts that they exhibit a decrease in their specific activity during the reforming reaction mode. This applies particularly when operating at high loading, as is desirable in mobile applications. For space and weight reasons, a particularly compact construction of the reactor is sought for this field of use, which is then operated with correspondingly high loading so as to achieve the required conversion efficiency.

A more frequent exchange of the catalyst material is scarcely acceptable to vehicle users, taking account of the customary mobility and service maintenance procedures.

Various processes have already been proposed for maintaining a high catalytic activity, and/or attaining a high service life of the methanol reforming catalyst. Thus in unexamined application JP 4-141234 (A) for obtaining a catalyst with

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4

EP 0 884 271 A1 (Translation)

—

long service life as well as high activity and selectivity, a special formulation of different metal oxides is indicated.

In unexamined application JP 63-310703 (A), the catalyst material in the reforming reaction area of a methanol reforming reactor is subjected to a reduction reaction before the start of the reforming reaction mode, and this produces a volume decrease of the catalyst. A pressure-spring loaded, movable cover plate holds the introduced catalyst material pressed together as thick packing as pellet bed in the reaction space. The reduction reaction is a necessary process for the operation of a Cu catalyst. The loss of volume arising from this is perceptibly lower than the loss of volume which occurs during the normal reforming process.

In the unexamined application JP 63-315501 (A), the introduction of an air chamber between a burner and a reforming reaction area is suggested, over which air can be fed in a controlled manner in order to hold the catalyst temperature at a predefined level.

In a process disclosed in unexamined application DE 33 14 131 A1, it is proposed that in order to extend the service life of the methanol reforming catalyst, the methanol is freed from chlorine compounds which may be contained inside it, before it is brought into contact with the catalyst.

A process of the type cited at the beginning is indicated in unexamined application DE-1 246 688. According to this process, the reforming reaction mode is periodically interrupted for catalyst reactivation phases for purposes of activity-generating treatment of the catalyst, the activity-generating treatment consisting of exposure of the catalyst to an acid-containing gas flow such as air

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5

EP 0 884 271 A1 (Translation)

at an increased temperature and preferably at 150 °C to 450 °C. After this catalyst regeneration, provision can be made if required for the catalyst to be exposed to a hydrogen-containing gas at increased temperature, in order to reactivate it before being started again with the reforming reaction. An activation regenerating treatment of a methanol reforming catalyst in which this is exposed to an oxygen-containing gas flow is also disclosed in the unexamined application JP 4-200640 (A).

It is known from unexamined application DE 33 14 131 A1 that the reaction temperature can be increased successively over the service life of a methanol reforming catalyst in order to compensate the slowing down of the catalyst activity.

A process for operating a methanol reforming reactor is described in unexamined application JP 3-247501 (A) which describes a flushing of a reforming catalyst bed with reformed gas at high pressure when switching off the reforming reactor. Thus a weakening of the activity of the catalyst due to methanol-condensing on the catalyst bed is prevented, flushing with nitrogen gas being mentioned as conventional alternative to this procedure.

As technical problem, the invention is based on providing a process of the type named initially, by which a methanol reforming unit can be operated at relatively low expenditure over longer operating periods with reforming conversion performance which does not decrease perceptibly.

The invention solves this problem by providing a process for the operation of a methanol reforming unit having the features of Claim 1. In this process, the reforming reaction mode is periodically interrupted for catalyst reactivation

THIS PAGE BLANK (USPTO)

6
EP 0 884 271 A1 (Translation)

phases, during which the slowing-down methanol reforming catalyst is treated in an activation-generating manner in reforming reaction mode to increase its catalytic activity.

By switching between such reactivation phases, the original activity of the catalyst can at least be partly reproduced and this makes possible longer operating periods at the plant overall without perceptible slowing down of the ~~reforming conversion performance, and without the need to exchange the~~ catalyst. The reactivation phases can be integrated into the normal driving mode when using the unit in vehicles.

According to a first realisation, the catalyst reactivation phases contain a reforming reaction mode with reduced loading and/or higher temperature (compared with the original reforming reaction mode). As a more advanced measure using a process structured according to Claim 2, a gas purification stage connected to the reactor is operated during these catalytic reactivation phases with increased power (as compared with the phases of the normal reforming reaction mode) in respect of CO conversion and CO separation. In this way an increased CO component in the reform gas flow can if required be compensated during the reactivation phases, so that no higher CO content occurs on the exit side of the gas purification stage during the reactivation phases than in normal reforming reaction mode.

In a second realisation, the reactor containing the methanol reforming catalyst is flushed with inert gas for the activation-generating catalyst treatment, and consequently operated without loading. This proves to be a suitable method for simple (at least partial) restoration of the initial catalyst activity.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

7

EP 0 884 271 A1 (Translation)

—

A further developed process according to Claim 3 is suitable for methanol reforming units installed in vehicles. The catalyst reactivation phases are brought into action in this process by the requirement of the driver, or automatically when stationary phases of the vehicle occur. This provides an opportunity to integrate the catalyst reactivation phases into the normal operating mode without having specially to interrupt the driving mode of the vehicle for this purpose.

As an example, representative of numerous further possible realisations of the invention, let a methanol reforming unit which is arranged in a fuel cell-operated vehicle be considered, with which the hydrogen needed for the fuel cells is produced by water vapour reforming of methanol entrained in liquid form. In the reforming reaction space of the associated reforming reactor, there is a suitable methanol reforming catalyst, such as a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst material, in the form of a pellet bed. Connected to the reactor is a gas purification stage in the form of a CO conversion stage (in particular a CO oxidation stage) with which the CO component in the hydrogen-rich reformat gas emerging from the reactor is reduced to an adequately low value in the fuel cells, (for example below around 50 ppm). Alternatively a CO separation stage can also be used as gas purification stage. Such methanol reforming units are known in various types and therefore require no further explanations and drawings at this point.

In normal reforming reaction mode, the unit generates the desired quantity of hydrogen-rich reform gas with an adequately low CO content. The unit in reforming reaction mode is run predominantly at maximum load, because it is built as compactly as possible for reasons of space saving and weight saving at given power requirement. Moreover, because of this type of operation with maximum or almost maximum loading, ie under full load, a decrease in the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

8
EP 0 884 271 A1 (Translation)

specific catalyst activity of the methanol reform catalyst occurs with increasing duration of operation. In order therefore to guarantee a comparably long operating time of the unit with high conversion capability and without exchanging the catalyst, the reforming reaction mode is interrupted periodically for catalyst reactivation phases, during which the methanol reforming catalyst is subjected to activation regeneration, in order thereby to recreate its initial activity at least in part. Various procedures are possible for this activation-generating treatment.

A first method consists of running the reforming unit during the catalyst reactivation phases with a lower loading compared with that of the reforming reaction mode, ie in the part-load range instead of in the full-load range. The loading chosen for the reactivation phases is typically between 0% and approx. 50% of the maximum possible loading. The lower the loading is set in the catalyst reactivation phases, the greater is the activating regeneration effect under otherwise identical loadings. Preferably the temperature in the reactor (and thus that of the catalyst material) is additionally increased for reducing the loading for implementing the catalyst reactivation phases. The temperature is typically increased by approx. 10°C to 50°C compared with the temperature during the reforming reaction mode, and this normally lies in the range of 200°C and higher. The greater the temperature increase under otherwise identical conditions chosen for the catalyst activation phases, the greater is the activity-generating effect. Depending on the application, merely increasing the temperature is also considered instead of this combined loading reduction and temperature increase for the transition from reforming reaction mode to the catalyst reactivation phase.

As an accompanying measure, the gas purification stage is preferably operated

THIS PAGE BLANK (USPTO)

9

EP 0 884 271 A1 (Translation)

—

during the catalyst reactivation phases with a higher efficiency in regard to CO conversion and CO separation. In comparison with normal reforming reaction mode, during the reactivation phases, by reason of a temperature increase that may be performed, an increased CO content in the reformat gas can be compensated in this manner on the exit side of the reactor. For example, when using a CO oxidation stage as gas purifying stage, the so-called air/lambda value can be increased during the catalyst reactivation phases with regard to the reforming reaction mode. This air/lambda value determines the quantity of oxygen which is fed to the reformat gas flow for purposes of oxidation of the carbon monoxide contained in the latter, whereby a lambda value of one represents the stoichiometric quantity ratio. Typically a lambda value of somewhat greater than one is chosen for the reforming reaction mode. The increased air-lambda value during the catalyst reactivation phases therefore results in the adjustment of an increased O₂ excess in the CO oxidation stage, whereby this is able to reduce the CO component in the reformat gas flow during the catalyst reactivation phases to the same low value as in the reforming reaction mode.

A second method of reactivation regeneration treatment of methanol reforming catalyst consists of rinsing the reactor and thus the catalyst material contained in it with inert gas during the catalyst reactivation phases, for example a nitrogen or an argon stream. The usual process conditions can be selected suitably to the catalyst material in question, and must then be maintained in the respective catalyst reactivation phases. It is shown that the initial catalyst activity is at least partly reduced with such a flushing with inert gas.

Several variants are available for initiating a particular catalyst reactivation phase

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10

EP 0 884 271 A1 (Translation)

for the unit located in the vehicle. On one hand, it is possible to provide a driver-requested initiation, for example via an appropriate operating button. The vehicle driver can then for example, after parking the vehicle, initiate a catalyst reactivation phase by actuating the operating button. Additionally, or alternatively to this procedure, a self-actuating initiation of the catalyst reactivation phases can be scheduled, for example whenever the vehicle stationary phases arise, ie when the vehicle has been standing for a prescribable period - for example because of a traffic signal stop or a traffic jam. Such vehicle stationary phases are recorded automatically from detection devices on the vehicle side provided for this, after which the detection device initiates the respective catalyst reaction phase for the methanol reforming unit. If required, both the automatic as well as the driver-requested initiation of catalyst reactivation phases can be realised. It is possible in every case to integrate activation phases in to the routine driving mode without having to interrupt this for this purpose.

It goes without saying that the reactivation phases need only be implemented until the initial catalyst activity is once again attained as far as possible, or in any case if no further significant activity increase is being achieved. In that case however, the catalyst reactivation phases are terminated prematurely if this is caused by the driving mode controlled by the driver, ie if the methanol reforming unit has to be operated to provide the hydrogen volume required momentarily for the fuel cells in the full-load mode at the optimum methanol reforming temperature - and thus in the reforming reaction mode.

The above description of an advantageous process example shows that it is possible with the process according to the invention to operate a methanol reforming unit over longer operating periods, essentially with constantly higher

THIS PAGE BLANK (USPTO)

11

EP 0 884 271 A1 (Translation)

—

catalyst activity and thus higher reforming conversion performance, even if the unit is thereby run frequently in full-load mode. There is no need for a more frequent exchange of the catalyst material in the reactor because of the activity generating treatments of the methanol reforming catalyst during the catalyst reactivation phases, whereby these reactivation phases in cases where the unit is employed in a vehicle can be implemented without interfering with the routine running mode of the vehicle. This satisfies the expectations of mobility and service which are conventional to the driver, and to which the driver is accustomed – and this avoids related problems of acceptance.

Patent claims

1. Process for the operation of a methanol reforming unit:

- in which the methanol in the reforming reaction mode is reformed in a methanol reforming reactor using a methanol reforming catalyst, and in which:
- the reforming reaction mode is periodically interrupted for catalyst reactivation phases during which the slowing-down methanol reforming catalyst is treated in an activation-generating manner in reforming reaction mode to increase its catalytic activity,
characterised in that
- the catalyst reactivation phases contain a reforming reaction mode (compared with the usual reaction mode), reduced loading and/or higher temperature, or a flushing with inert gas of the reactor containing the methanol reforming catalyst.

2. Process according to Claim 1, **further characterised in that** during the catalyst reactivation phases, when these are implemented in the form of the reforming

THIS PAGE BLANK (USPTO)

12

EP 0 884 271 A1 (Translation)

reaction mode with reduced loading and/or higher temperature, a reducing gas purification stage connected to the reactor (the carbon monoxide part in the reformat gas) with an enhanced performance is operated with regard to reduction of the carbon monoxide components of the reformat gases connected to the reactor.

3. Process according to Claim 1 or 2, **further characterised in that** use is made of a methanol reforming unit arranged in a vehicle, and the catalyst reactivation phases are triggered either at the demand of the driver or automatically by the occurrence of vehicle stationary phases.

THIS PAGE BLANK (USPTO)